

**Negative resist composition useful in microlithography for producing (very) large scale integrated circuits****Publication number:** DE19912047**Publication date:** 1999-11-25**Inventor:** NOZAKI KOJI (JP); YANO EI (JP)**Applicant:** FUJITSU LTD (JP)**Classification:**

**- International:** G03F7/004; G03F7/038; H01L21/027; G03F7/004;  
G03F7/038; H01L21/02; (IPC1-7) G03F7/004;  
C08L33/00; G03F7/038

**- European:** G03F7/004D; G03F7/038

**Application number:** DE19991012047 19990317**Priority number(s):** JP19980119385 19980428**Also published as:**

US6027856 (A1)



JP11311860 (A)

[Report a data error here](#)**Abstract of DE19912047**

Negative resist composition, which can be developed in a basic aqueous solution, comprises a film-forming polymer (I) with an alkali-soluble group, which is soluble in a basic aqueous solution, a compound (II) with an allyl alcohol structure and a photo acid generator (III), which converts (II) to a protective group for the alkali-soluble group when decomposed by exposure to imaging radiation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 12 047 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**G 03 F 7/004**  
G 03 F 7/038  
C 08 L 33/00

⑳ Aktenzeichen: 199 12 047.1  
㉔ Anmeldetag: 17. 3. 99  
㉕ Offenlegungstag: 25. 11. 99

**DE 199 12 047 A 1**

③⑩ Unionspriorität:  
10-119385 28. 04. 98 JP  
⑦① Anmelder:  
Fujitsu Ltd., Kawasaki, Kanagawa, JP  
⑦④ Vertreter:  
W. Seeger und Kollegen, 81369 München

⑦② Erfinder:  
Nozaki, Koji, Kawasaki, Kanagawa, JP; Yano, Ei,  
Kawasaki, Kanagawa, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Resistzusammensetzung des Negativtyps und Prozess zum Bilden von Resistmustern

⑤⑦ Eine Resistzusammensetzung des Negativtyps, die in einer basischen wäßrigen Lösung entwickelt werden kann und ein Polymer mit einer alkalilöslichen Gruppe umfaßt, das einen Film bilden kann und in einer basischen wäßrigen Lösung löslich ist, eine Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur und einen Fotosäuregenerator, der bewirkt, wenn er durch Absorption von bilderzeugender Strahlung zersetzt wird, daß die Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur eine Schutzgruppe für die alkalilösliche Gruppe wird, sowie ein Resistmusterbildungsprozeß, bei dem diese verwendet wird. Eine basische wäßrige Lösung kann als Entwicklungslösung verwendet werden, und es ist möglich, komplizierte Muster mit praktischer Empfindlichkeit und ohne Quellung zu bilden.

**DE 199 12 047 A 1**

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

5

## 1. Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Resistzusammensetzung des Negativtyps, die mit einer basischen wäßrigen Lösung entwickelt werden kann, und einen Musterbildungsprozeß. In den letzten Jahren hat die größere Integration von integrierten Halbleiterschaltungen zu der Realisierung von LSI- und VLSI-Schaltungen geführt, und die minimale Lini-  
 10 enbreite von Verdrahtungsmustern hat Abmessungen erreicht, die unter einem halben Mikrometer liegen. Dadurch hat sich der Aufbau von Mikroherstellungstechniken erforderlich gemacht, und auf dem Gebiet der Lithographie wurde dieser Erfordernis mit einer Lösung entsprochen, durch die die Wellenlänge von ultravioletten Strahlen von der Lichtquelle für die Belichtung hin zu den kürzeren Wellenlängen des tiefen UV-Bereiches verschoben wird, während viel For-  
 15 schungsarbeit auch Belichtungsverfahren gewidmet worden ist, bei denen Lichtquellen mit Wellenlängen im fernen UV-Bereich eingesetzt werden. Gleichzeitig ist die Entwicklung von Resistmaterialien beschleunigt worden, die einen niedrigeren Lichtabsorptionsgrad bei kürzeren Wellenlängen aufweisen und eine zufriedenstellende Empfindlichkeit sowie eine hohe Trockenätzbeständigkeit haben.

## 2. Beschreibung der verwandten Technik

20

In den letzten Jahren ist eine stärkere Forschung auf dem Gebiet der Fotolithographie zu verzeichnen gewesen, bei der Kryptonfluoridexcimerlaser (Wellenlänge: 248 nm, im folgenden abgekürzt als KrF) als neue Lichtquellen für die Be-  
 25 lichtung zur Halbleiterherstellung verwendet werden, und diese werden nun nach und nach in der Praxis eingesetzt. Resists mit hoher Empfindlichkeit und hoher Auflösung, welche den kurzwelligen Lichtquellen entsprechen, enthalten Resistzusammensetzungen auf der Basis des Konzeptes der "chemischen Verstärkung", die bekannt gemacht worden sind durch H. Ito et al. von IBM, U.S. (J. M. J. Frechet et al., Proc. Microcircuit Eng., 260 (1982), H. Ito et al., Digest of Tech-  
 30 nical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86 (1983), H. Ito et al., "Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, T. Davidson, ed., ACS, 11 (1984), USP 4,491,628 (1985)). Das Grundkonzept basiert auf der Nutzung einer katalytischen Reaktion in dem Resistfilm, um die scheinbare Quantenausbeute zugunsten einer höheren Empfindlichkeit und Auflösung zu verbessern.

Unter Bezugnahme auf das Beispiel eines Positivresists mit chemischer Verstärkung, das durch Hinzufügen eines PAG (Fotosäuregenerator), der Säure durch Licht erzeugt, zu t-butoxycarboxyliertem (t-BOC) Polyvinylphenol (PVP), das sehr umfassend untersucht und genutzt worden ist, erhalten wird, verursacht ein Nachbelichtungsbacken (PEB) auf den  
 35 belichteten Sektionen des Resists die Deprotektion der t-BOC-Schutzgruppen, wodurch sich Isobuten und Kohlendioxid bilden. Die Protonsäure, die bei der Deprotektionsreaktion erzeugt wird, wirkt als Katalysator, der eine Deprotektionskettenreaktion fördert, wodurch eine erhebliche Veränderung der Polarität der belichteten Zonen bewirkt wird. Demzufolge kann ein Resistmuster durch Selektieren eines geeigneten Entwicklers gebildet werden.

In den letzten Jahren ist auch die Forschung auf dem Gebiet der Lithographie beschleunigt worden, bei der ArF-(Argonfluorid)-Excimerlaser mit noch kürzerer Wellenlänge (Wellenlänge: 193 nm) zur Herstellung von Vorrichtungen mit  
 40 hoher monoschichtiger Integration wie etwa von DRAMs der Gigabit-Klasse verwendet werden. Bei dieser Wellenlänge ist die Lichtabsorption in herkömmlichen Phenolharzen stärker, und deshalb müssen die Basischarze verändert werden. So ist die Entwicklung von Resists dringend notwendig geworden, die für solche kürzeren Wellenlängen geeignet sind.

Während viel Forschungsarbeit auf dem Gebiet von herkömmlichen Resists des Positivtyps mit chemischer Verstärkung geleistet worden ist, die für die ArF-Wellenlänge geeignet sind (zum Beispiel K. Nozaki et al., Chem. Mater., 6,  
 45 1492 (1994), K. Nakano et al., Proc. SPIE, 2195, 194 (1994), R.D. Allen et al., Proc. SPIE, 2438, 474 (1994), japanische ungeprüfte Patentveröffentlichung Nr. 9-90637 und K. Nozaki et al., Jpn. J. Appl. Phys., 35, 1528 (1996), K. Nozaki et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 10(4), 545-550 (1997)), hat es wenige Beiträge über monoschichtige Resists des Negativtyps mit chemischer Verstärkung gegeben, und selbst jene sind lediglich Resists gewesen, die einen Vernetzer in der Resistzusammensetzung enthalten, um vernetzte Negativmuster zu erhalten (zum Beispiel A. Katsuyama et al., Abstracted  
 50 Papers of Third International Symposium on 193 nm Lithography, 51 (1997), Maeda et al., Extended Abstracts, the 58th Symposium on Applied Physics, Nr. 2, 647 (3a-SC-17) (1997)). Solche Negativresists profitieren von der Vernetzungsreaktion auf der belichteten Zone, um das Molekulargewicht zu vergrößern, wodurch eine Differenz der Löslichkeit in der Entwicklungslösung bezüglich der unbelichteten Zone herbeigeführt wird, um Negativmuster zu erhalten. Die sich ergebende Musterquelle ist deshalb unvermeidlich, wodurch der Herstellung von präzisen Mikromustern Grenzen  
 55 gesetzt sind.

In den letzten Jahren sind Auflösungsverstärkungstechniken umfassend erforscht worden, bei denen Phasenverschiebungsmasken anstelle von Binärmasken verwendet werden, und dies ist eine vielversprechende Technik, um Auflösungen unterhalb von Belichtungswellenlängen zu erhalten. Resists des Negativtyps werden als geeignet angesehen, wenn  
 60 solche Masken verwendet werden, und somit besteht auch unter diesem Gesichtspunkt eine starke Nachfrage nach ArF-Resists des Negativtyps. Solche Masken sollen in solchen Fällen anwendbar sein, die eine Auflösung von 0,13 µm oder weniger mit ArF-Lichtquellen erfordern, und deshalb sind die Anstrengungen beim Entwickeln von Resists, die solche Mikromuster ohne Quellung auflösen können, beschleunigt worden.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

65

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, die obigen Probleme des Standes der Technik zu überwinden, indem eine neue Resistzusammensetzung des Negativtyps vorgesehen wird, bei der eine basische wäßrige Lösung als Entwicklungslösung verwendet wird, die ein praktisches Empfindlichkeitsniveau hat und Mikromuster ohne Quellung bilden kann.

Es ist ein weiteres Ziel der Erfindung, eine neue Resistzusammensetzung mit ausgezeichneter Trockenätzbeständigkeit bei akzeptabler Transparenz der Resistfilme bei KrF- und ArF-Wellenlänge vorzusehen.

Es ist noch ein weiteres Ziel der Erfindung, eine neue Resistzusammensetzung vorzusehen, mit der Mikromuster gebildet werden können, wobei die Differenz der Polarität bei der Belichtung zwischen den belichteten Zonen und unbelichteten Zonen erzeugt wird, um eine hohe Empfindlichkeit, einen hohen Kontrast und eine hohe Auflösung vorzusehen.

Noch ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, einen Prozeß zum Bilden von Resistmustern unter Verwendung solch einer Resistzusammensetzung vorzusehen.

Als Resultat der gewissenhaften Forschung, die auf das Lösen der oben beschriebenen Probleme gerichtet war, haben die jetzigen Erfinder herausgefunden, daß es bei Resistzusammensetzungen mit chemischer Verstärkung wichtig ist, ein Polymer als Basisharz zu verwenden, das ein Polymer mit einer alkalilöslichen Gruppe ist, einen Film bilden kann und in basischen wäßrigen Lösungen löslich ist, und ferner eine Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur zu verwenden.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Resistzusammensetzung des Negativtyps, die in einer basischen wäßrigen Lösung entwickelt werden kann und ein Polymer mit einer alkalilöslichen Gruppe umfaßt, das einen Film bilden kann und in einer basischen wäßrigen Lösung löslich ist, eine Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur und einen Fotosäuregenerator, der bei Zersetzung durch Absorption von bilderzeugender Strahlung eine Säure erzeugen kann, so daß die Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur die alkalilösliche Gruppe schützen kann.

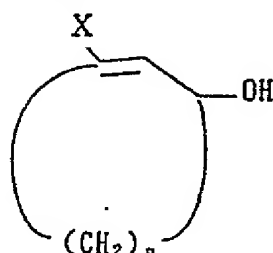
Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung ist ein Prozeß zum Bilden von Resistmustern vorgesehen, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Prozeß zum Bilden von Resistmustern ist, der die folgenden Schritte umfaßt:

Beschichten eines Zielsubstrats mit einer Resistzusammensetzung der Erfindung, selektives Belichten des gebildeten Resistfilms mit bilderzeugender Strahlung, welche eine Zersetzung des Fotosäuregenerators in der Resistzusammensetzung induzieren kann, und

Entwickeln des belichteten Resistfilms mit einer basischen wäßrigen Lösung.

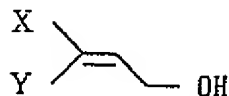
#### BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

Die Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur kann eine Struktur enthalten, die durch die folgende Formel (I) oder (II) dargestellt wird.



( I )

wobei X ein Wasserstoffatom, oder eine lineare, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe darstellt, die selbst eine zusätzliche Allylalkoholstruktur haben kann, und n eine ganze Zahl von 2-7 ist;



( II )

wobei X so ist wie oben definiert und Y eine lineare, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit wenigstens zwei Kohlenstoffatomen darstellt, die selbst eine zusätzliche Allylalkoholstruktur haben kann und die auch einen anderen Substituenten haben kann.

Der Ausdruck "alkalilösliches Polymer", der das Basisharz betrifft, das in der Resistzusammensetzung der Erfindung eingesetzt wird, wird im weiteren Sinne verwendet und umfaßt verschiedene Polymertypen, angefangen von Homopolymeren, die aus einzelnen Monomereinheiten gebildet sind, bis hin zu Copolymeren, die jene Monomereinheiten mit anderen gewünschten Monomereinheiten (einschließlich Terpolymere, etc.) enthalten.

Das hier verwendete Polymer ist vorzugsweise ein alkalilösliches, bei dem wenigstens eine der strukturellen Monomereinheiten eine Monomereinheit auf (Meth)Acrylatbasis ist, d. h., eine Monomereinheit auf Acrylatbasis oder Methacrylatbasis, eine Vinylphenolmonomereinheit, eine N-substituierte Monomereinheit auf Maleimidbasis, eine Monomereinheit auf Styrolbasis oder eine Monomereinheit mit einem polyzyklischen alizyklischen Kohlenwasserstoffsubstituenten, und vorzugsweise eine Monomereinheit mit einer Struktur, die durch eine Adamantylgruppe, Norbornylgruppe, etc., in dem polyzyklischen alizyklischen Kohlenwasserstoffanteil verkörpert wird.

Die Resistzusammensetzung der Erfindung hat vorzugsweise einen Absorptionsgrad von 1,75 oder niedriger bei der Wellenlänge des Lichtes für die Belichtung (180-300 nm) für adäquate Musterungscharakteristiken.

Wenn das alkalilösliche Polymer die Form eines Copolymers hat, kann die andere Monomereinheit in Kombination mit der Monomereinheit mit der alkalilöslichen Gruppe eine beliebige Struktur haben, solange das Polymer eine geeignete Alkalilöslichkeit in der Entwicklungslösung beibehalten kann. Selbst in den Fällen, wenn das alkalilösliche Polymer die Form eines Terpolymers hat, gibt es keine Beschränkung, solange das Polymer seine Alkalilöslichkeit bewahrt, und solche Kombinationen werden auch bevorzugt. In solchen Fällen kann die erste Monomereinheit mit einer alkalilöslichen Gruppe mit einer zusätzlichen zweiten Monomereinheit mit einer schwachen alkalilöslichen Gruppe verwendet werden, und solche Kombinationen werden auch bevorzugt.

Die Resistzusammensetzung der Erfindung wird vorzugsweise in Form einer Lösung in einem Lösungsmittel vorgesehen, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethyllactat, Methylamylketon, Methyl-3-methoxypropionat, Ethyl-3-ethoxypropionat, Propylenglykoldimethylätheracetat und Gemischen aus ihnen. Die Resistlösung kann, falls erforderlich, auch ein Hilfslösungsmittel enthalten, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Butylacetat,  $\gamma$ -Butyrolacton, Propylenglykoldimethylether und Gemischen aus ihnen.

Bei dem Prozeß zum Bilden von Resistmustern gemäß der Erfindung wird der Resistfilm, der auf dem Zielsubstrat gebildet worden ist, vorzugsweise einer Wärmebehandlung ausgesetzt, bevor und nachdem er dem selektiven Belichtungsschritt unterzogen wird. Das heißt, gemäß der Erfindung wird der Resistfilm einer Vorbackbehandlung vor der Belichtung unterzogen und auch einer Nachbackbehandlung, die oben als PEB (Nachbelichtungsbacken) erläutert wurde, nach der Belichtung und vor der Entwicklung unterzogen. Diese Wärmebehandlung kann vorteilhafterweise durch herkömmliche Verfahren erfolgen.

Der Anteil von Monomereinheiten in dem alkalilöslichen Polymer der Erfindung, die alkalilösliche Gruppen haben, braucht nicht spezifiziert zu sein, solange das Harz selbst eine ausreichende Alkalilöslichkeit aufweist, um aber eine geeignete Alkaliauflösungsgeschwindigkeit (Auflösungsgeschwindigkeit von 100 Å/s–10 000 Å/s in einer 2,38%igen TMAH-Entwicklungslösung) zu erreichen, die für Negativresists als praktisch erachtet wird, wird zum Beispiel im Fall eines Polymers, das zwei oder mehr Monomerkomponenten umfaßt, hinsichtlich des Gehaltes an Monomereinheiten mit alkalilöslichen Gruppen empfohlen, daß er vorzugsweise zwischen 10 und 90 Mol-% und besser zwischen 30 und 70 Mol-% liegen sollte. Falls der Gehalt an solchen Monomereinheiten unter 10 Mol-% liegt, wird die Alkalilöslichkeit unzureichend sein, wodurch es unmöglich wird, ein zufriedenstellendes Muster zu erreichen, während dann, falls er über 90 Mol-% liegt, die Alkalilöslichkeit zu hoch wird, wodurch eine übermäßig hohe Auflösungsgeschwindigkeit in der basischen wäßrigen Lösung herbeigeführt wird und es unmöglich wird, ein Muster durch Polaritätsänderung zu erreichen. Es ist besser, wenn der Gehalt an solchen Monomereinheiten 30–50 Mol-% beträgt.

Der Anteil der Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur wird von der Anzahl von alkalilöslichen Gruppen in dem Polymer abhängen, d. h., von der Alkaliauflösungsgeschwindigkeit, aber bei Polymeren mit einer geeigneten Alkaliauflösungsgeschwindigkeit, wie oben erwähnt, beträgt die empfohlene Zusatzmenge 1–80 Gew.-% (bezüglich des Polymergewichtes). Bevorzugt werden 10–40 Gew.-% empfohlen.

Der Anteil des Fotosäuregenerators (PAG) wird von der Stärke der Säure abhängen, die bei Belichtung mit der Lichtquelle erzeugt wird, aber normalerweise wird empfohlen, daß er 0,1–50 Gew.-% (bezüglich des Polymergewichtes) beträgt, und bevorzugt werden 1–15 Gew.-% empfohlen. Das Gewichtsmittelmolekulargewicht des für die Erfindung verwendeten Polymers liegt vorzugsweise in dem Bereich von 2000–1 000 000, und bevorzugt wird ein Bereich von 3000–50 000 empfohlen.

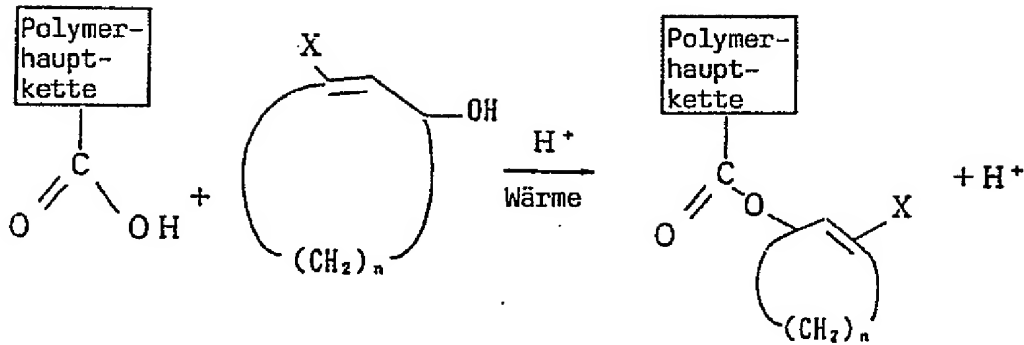
Das Lösungsmittel, das zu der Resistlösung hinzugefügt wird, ist in Abhängigkeit von der Löslichkeit der Beimengungen vielleicht nicht unbedingt erforderlich, aber bei Beimengungen mit niedriger Löslichkeit wird gewöhnlich bevorzugt, es mit 1–30 Gew.-% bezüglich des Hauptlösungsmittels hinzuzufügen, wobei 10–20% bevorzugt empfohlen werden.

Die basische wäßrige Lösung, die als Entwicklungslösung verwendet wird, kann eine wäßrige Lösung aus einem Hydroxid eines Metalls sein, das zu der Gruppe I oder II in der Tabelle des Periodensystems gehört, wie etwa Kaliumhydroxid, oder eine wäßrige Lösung aus einer organischen Base, die kein Metallion enthält, wie etwa Tetraalkylammoniumhydroxid; eine wäßrige Lösung aus Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) wird am meisten bevorzugt, und verschiedene Zusätze wie etwa oberflächenaktive Stoffe können zugunsten eines verstärkten Entwicklungseffektes auch hinzugefügt werden.

Wie aus der eingehenden Beschreibung, die nun folgt, leicht ersichtlich sein wird, können die Resistzusammensetzung und der Resistmusterbildungsprozeß der vorliegenden Erfindung durch eine Anzahl von verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen erreicht werden.

Die Erfindung betrifft eine chemisch verstärkte Resistzusammensetzung, die durch eine basische wäßrige Lösung entwickelt werden kann, um Negativresistmuster auf Zielsubstraten zu bilden. Die Resistzusammensetzung umfaßt (a) ein filmbildendes Polymer, das eine alkalilösliche Gruppe enthält und selbst in basischen wäßrigen Lösungen löslich ist, (b) eine Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur und (c) einen PAG (Fotosäuregenerator), der bei Bestrahlung zerlegt wird und eine Säure erzeugen kann, die den Schutz der alkalilöslichen Gruppe mit der Allylalkoholverbindung bewirken kann, wobei die Verbindung, welche die Allylalkoholstruktur hat, eine Struktur hat, die durch die obige Formel (I) oder (II) dargestellt wird. Der Mechanismus hinter der chemischen Verstärkung der Resistzusammensetzung der Erfindung ist wie folgt.

Diese Erläuterung betrifft den Fall, wenn eine Carbonsäure als alkalilöslicher Teil des alkalilöslichen Polymers verwendet wird und eine Verbindung der Formel (I) als Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur eingesetzt wird. Wenn der PAG in der Resistzusammensetzung der bilderzeugenden Strahlung ausgesetzt wird, nachdem der Resistfilm gebildet worden ist, absorbiert er die Strahlung und erzeugt eine Säure. Wenn der belichtete Resistfilm dann erhitzt wird, wirkt die Säure, die erzeugt wurde, katalytisch, um die folgende Veresterungsreaktion auf den belichteten Zonen des Films zu fördern, um die Alkalilöslichkeit des Polymers zu reduzieren.



In der Resistzusammensetzung gemäß der Erfindung ist eine alkalilösliche Gruppe in dem Basisharz enthalten, und es ist auch eine Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur enthalten, die durch die Formel (I) oder (II) dargestellt wird und die alkalilösliche Gruppe bei Erhitzung in Gegenwart des Säurekatalysators schützen kann. Da es sich um einen Verstärkungstyp handelt, wodurch die Protonsäure durch die Schutzreaktion regeneriert wird, kann eine hohe Empfindlichkeit erreicht werden. Wenn die Alkalilöslichkeit verlorengeht (Esterkonvertierung in der obigen Formel), nachdem die reaktive Gruppe geschützt worden ist, werden die belichteten Zonen des Resistfilms alkalion unlöslich, wodurch nach der Entwicklung mit einer basischen wässrigen Lösung ein Negativmuster gebildet wird. Gemäß der Erfindung können Muster ohne Quellung erhalten werden, da die Muster unter Verwendung von Veränderungen der Polarität, die in dem Resist hervorgerufen werden, gebildet werden.

Das alkalilösliche Polymer, das in der Resistzusammensetzung der Erfindung als Basisharz verwendet wird, hat besonders dann, wenn es die Form eines Terpolymers hat, eine starke alkalilösliche Gruppe, für die Carbonsäure typisch ist, in der ersten Monomereinheit, während die zweite Monomereinheit eine schwache alkalilösliche Gruppe mit einer Lactonringstruktur, Säureanhydrid-, Imidringstruktur, etc. hat. In solchen Fällen können die Anteile der starken alkalilöslichen Gruppe und schwachen alkalilöslichen Gruppe gesteuert werden, um die Alkaliauflösungsgeschwindigkeit des Basisharzes ohne weiteres auf den gewünschten Wert einzustellen. Die dritte Monomereinheit kann eine mit einer funktionellen Gruppe sein, die eine Beständigkeit gegenüber dem Ätzen aufweist und für Resists unbedingt erforderlich ist.

Der Struktur des alkalilöslichen Polymers, das in der Resistzusammensetzung der Erfindung als Basisharz verwendet wird, sind keine besonderen Grenzen gesetzt, solange es den obigen Bedingungen entspricht, besonders der Bedingung des Vorhandenseins einer geeigneten Alkaliauflösungsgeschwindigkeit, falls aber das Erreichen einer Trockenätzbeständigkeit, die mit Novolakharzen vergleichbar ist, in Erwägung gezogen wird, wird empfohlen, Polymere mit Monomereinheiten auf Acrylatbasis oder Monomereinheiten auf Methacrylatbasis, Vinylphenolpolymere, N-substituierte Polymere auf Maleimidbasis, Polymere auf Styrolbasis, etc., zu verwenden, die polyzyklische alizyklische Kohlenwasserstoffverbindungen in den Estergruppen haben. Im besonderen sind Polymere auf Acrylatbasis und Methacrylatbasis wichtig, da sie einen niedrigen Absorptionsgrad von Licht aufweisen, wenn Strahlen im tiefen UV-Bereich, besonders mit einer Wellenlänge von 250 nm oder weniger, als Lichtquelle für die Belichtung verwendet werden. Mit anderen Worten, wenn Strahlen im tiefen UV-Bereich als Lichtquelle für die Belichtung verwendet werden, wird bevorzugt, Polymere mit Strukturen zu verwenden, die keine aromatischen Ringe enthalten, die Licht im tiefen UV-Bereich stark absorbieren, oder Chromophore, die einen hohen Extinktionskoeffizienten haben, wie etwa konjugierte Doppelbindungen.

Im besonderen werden, wenn Lichtquellen mit Belichtungswellenlängen in der Zone mit extrem kurzer Wellenlänge verwendet werden, wie etwa ArF-Excimerlaser, die Trockenätzbeständigkeit und Transparenz bei solchen Wellenlängen (193 nm) zu notwendigen Eigenschaften, und deshalb wird empfohlen, Polymere mit Estergruppen zu verwenden, die polyzyklische alizyklische Kohlenwasserstoffstrukturen enthalten, die durch die oben erwähnten Adamantylgruppen, Norbornylgruppen, etc., verkörpert werden, die eine hohe Trockenätzbeständigkeit haben, und besonders Polymere auf Acrylatbasis und Methacrylatbasis.

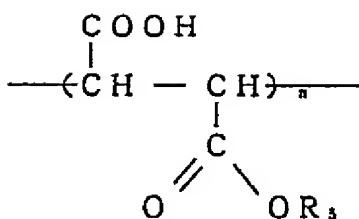
Das Molekulargewicht (Gewichtsmittelmolekulargewicht  $M_w$ ) des oben erwähnten Polymers auf Acrylat- oder Methacrylatbasis oder von anderem alkalilöslichen Polymer kann innerhalb eines breiten Bereiches variieren, aber vorzugsweise liegt es in dem Bereich zwischen 2000 und 1 000 000, und besser zwischen 3000 und 50 000.

Alkalilösliche Polymere, die zum Ausführen der Erfindung günstig verwendet werden können, enthalten die folgenden typischen Polymere, sind aber nicht auf diese begrenzt.

In den folgenden Formeln verkörpern  $l$ ,  $m$  und  $n$  die Anzahlen von Monomereinheiten (Wiederholungseinheiten), die erforderlich sind, um das obige Gewichtsmittelmolekulargewicht zu erhalten, und falls nichts anderes spezifiziert ist, verkörpern  $R_1$  bis  $R_3$  jeden gewünschten Substituenten, zum Beispiel ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom (Chlor, Brom, etc.), eine niedere Alkylgruppe (Methylgruppe, Ethylgruppe, etc.), Cyangruppe oder dergleichen, und sie können alle dasselbe oder verschieden sein.

(1) Polymere auf Acrylat- und Methacrylatbasis.

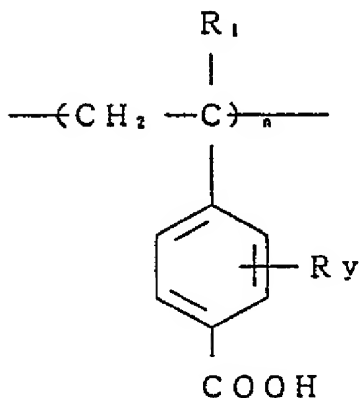




5

(4) Das folgende Polymer, das eine Einheit auf Vinylbenzoesäurebasis als alkalilösliche Gruppe enthält.

10



15

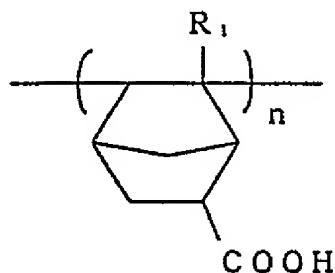
20

25

In dieser Strukturformel ist  $\text{R}_y$  genauso wie oben.

(5) Das folgende Polymer, das eine Einheit auf Norbornencarbonsäurebasis als alkalilösliche Gruppe enthält.

30

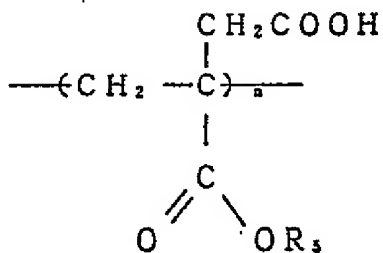
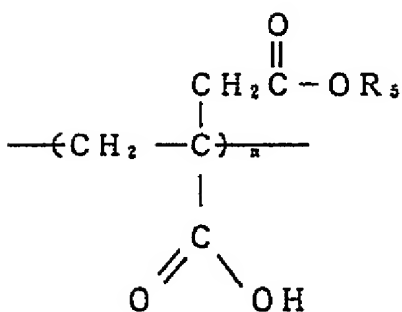


35

40

(6) Die folgenden Polymere, die eine Einheit auf Itaconsäurebasis als alkalilösliche Gruppe enthalten.

45

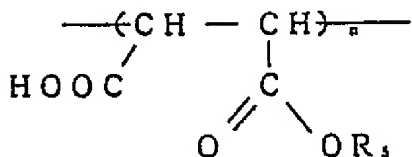


50

55

(7) Das folgende Polymer, das eine Einheit auf Maleinsäurebasis als alkalilösliche Gruppe enthält.

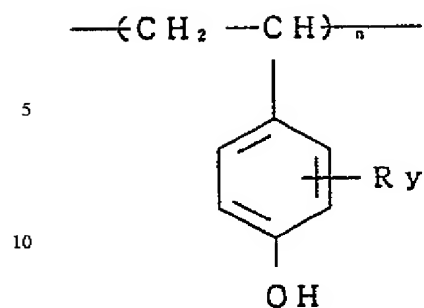
60



65

(8) Das folgende Polymer, das eine Einheit auf Vinylphenolbasis als alkalilösliche Gruppe enthält.





15 Diese Polymere können, wie oben erläutert, auch mit anderen geeigneten Monomereinheiten kombiniert werden, um beliebige gewünschte Copolymere zu bilden (die 3 oder mehr Komponenten enthalten).

Spezifischere Beispiele für die alkalilöslichen Polymere, die gemäß der Erfindung verwendet werden können, sind jene, die durch die folgenden Formeln (III)–(XV) dargestellt werden.

20

25

30

35

40

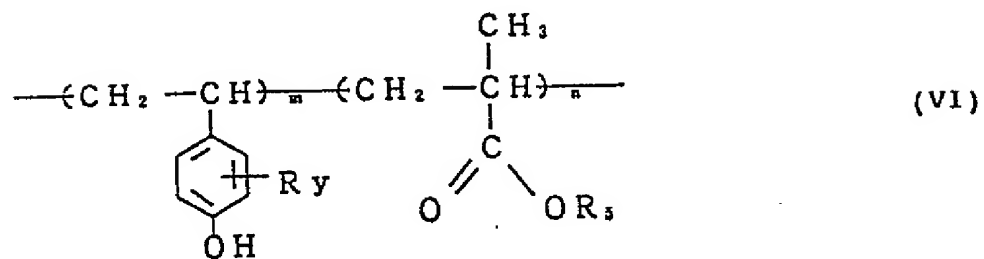
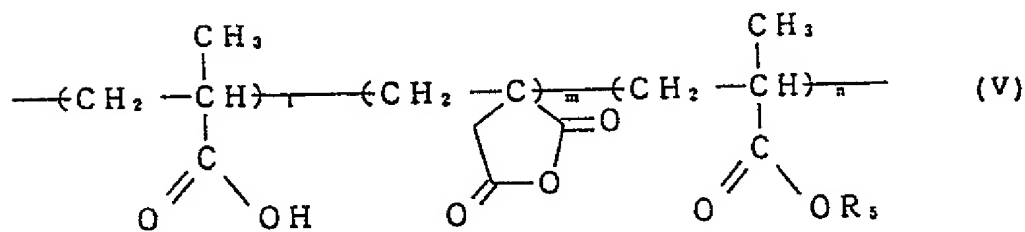
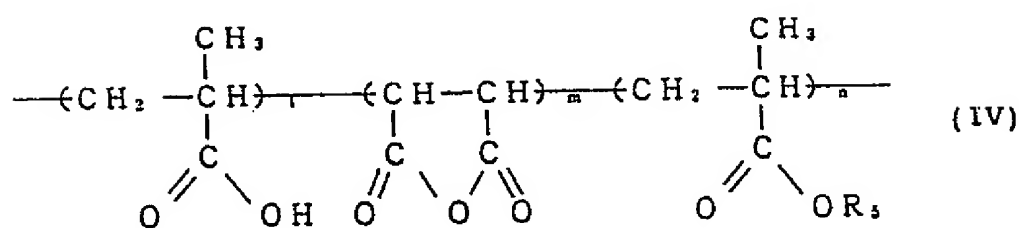
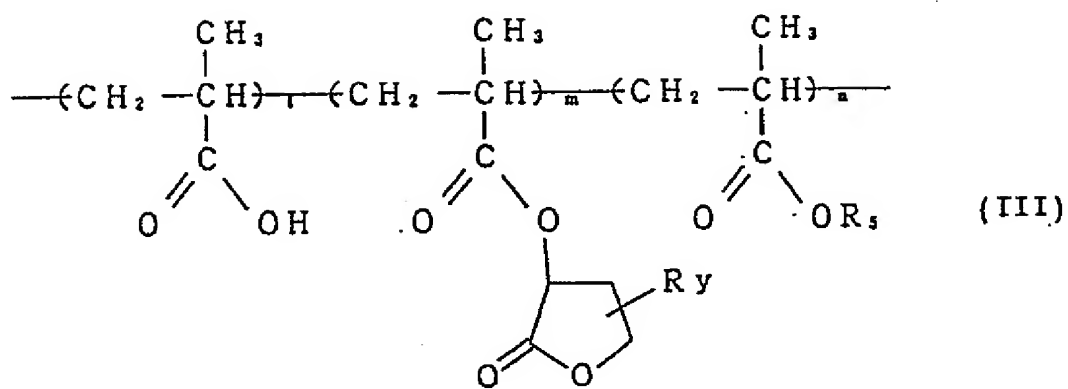
45

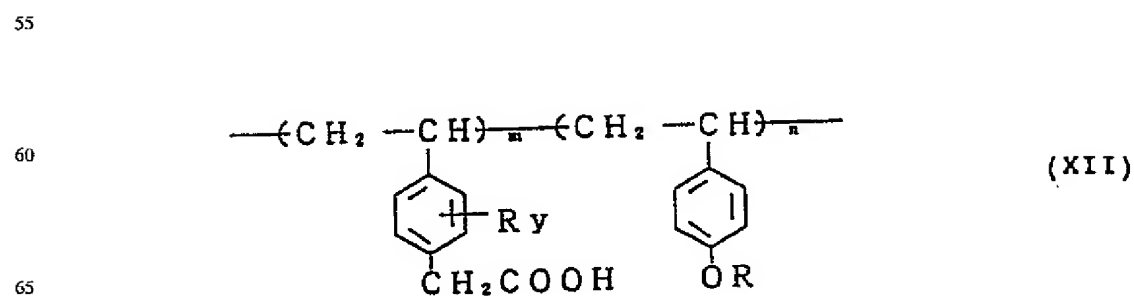
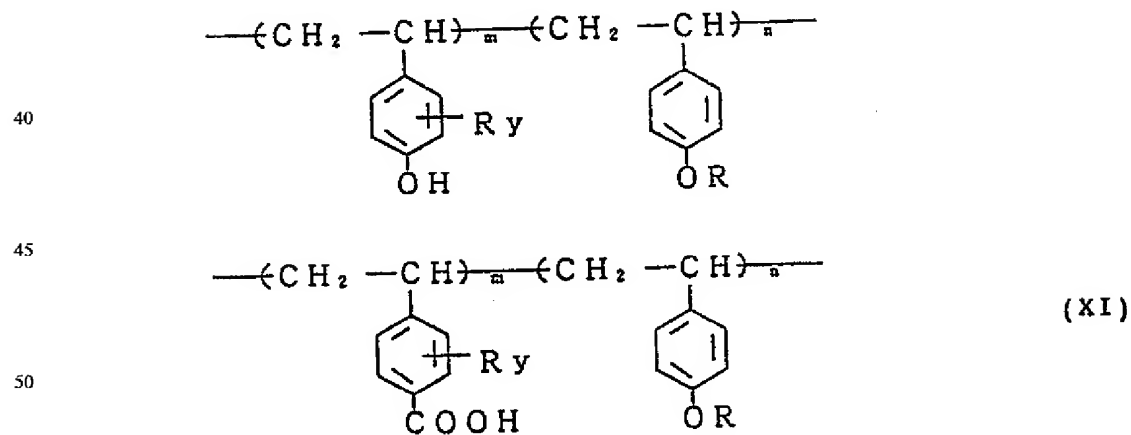
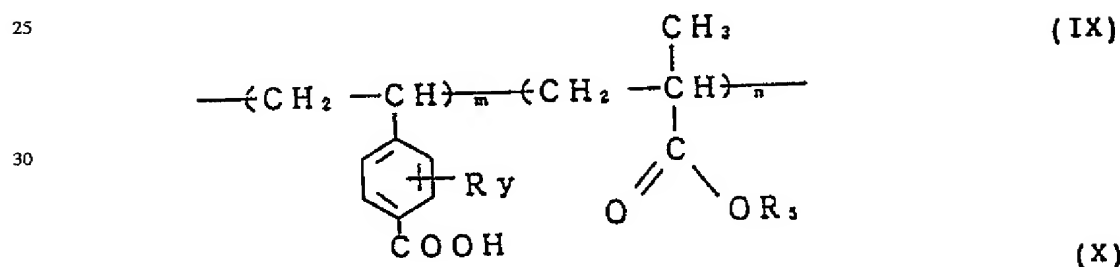
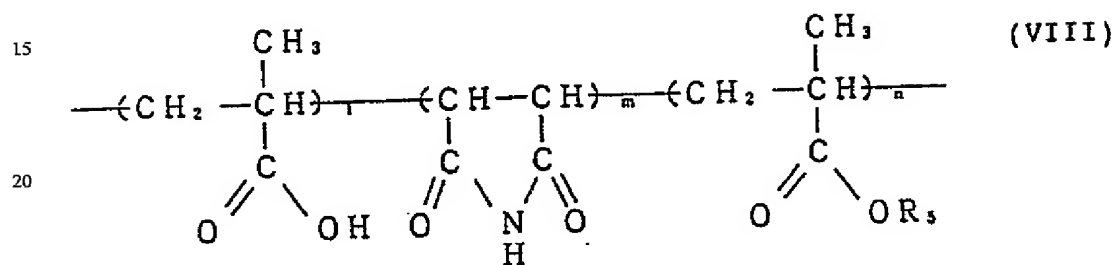
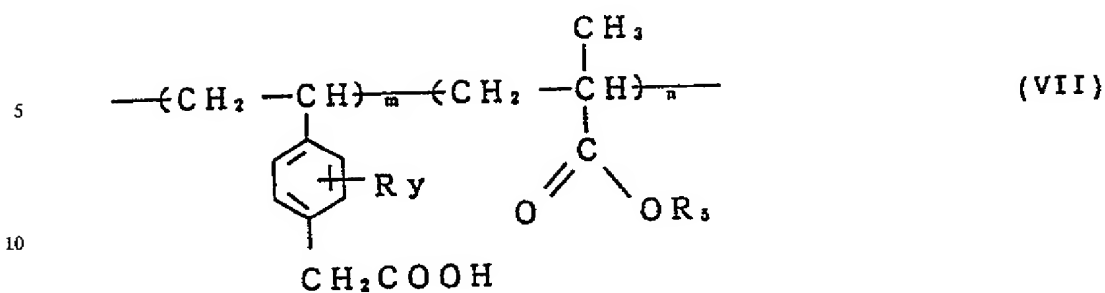
50

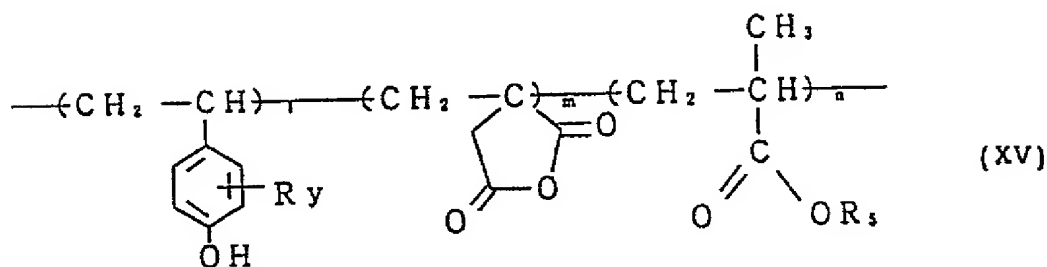
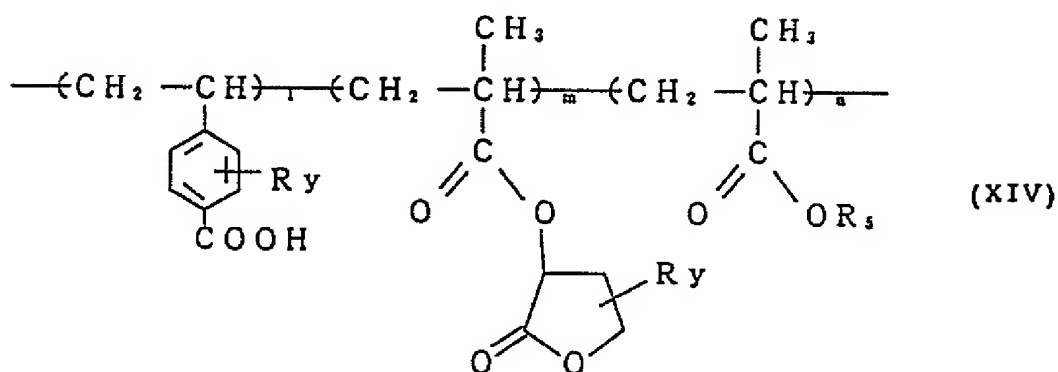
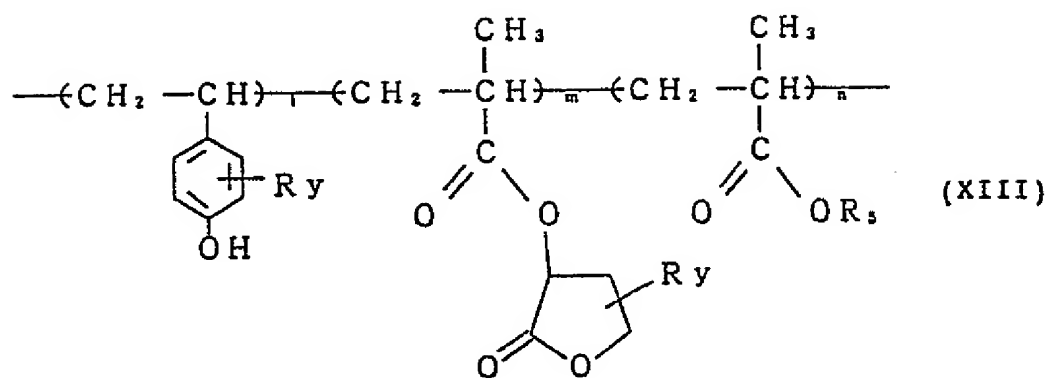
55

60

65



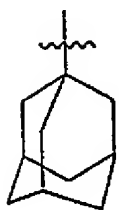




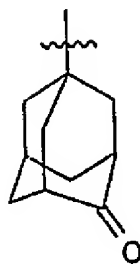
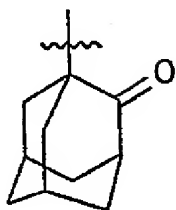
Dies sind nur Beispiele, und ihren Strukturen sollen keine Grenzen gesetzt sein. Ferner sind  $R_y$  und  $R_5$  in diesen Formeln so wie oben definiert, und  $R$  ist eine beliebige gewünschte funktionelle Gruppe, die ähnlich wie  $R_5$  selektiert wird, während Verbindungen mit Strukturen, die mit Säure nicht dissoziieren, für die Bildung des Resists bevorzugt werden. Die folgenden Verbindungen haben Strukturen als typische funktionelle Gruppen, die vorteilhaft für  $R_5$  in diesen Strukturformeln verwendet werden können.

## (1) Verbindungen auf Adamantylbasis

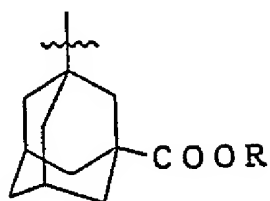
5



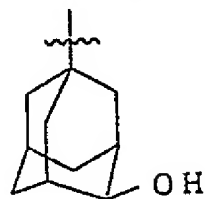
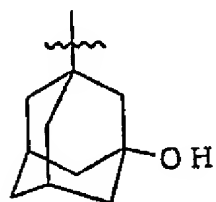
10



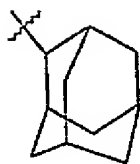
15



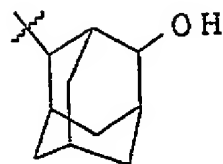
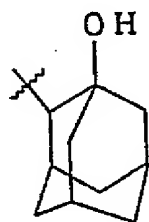
20



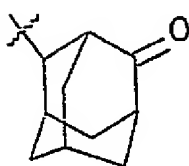
25



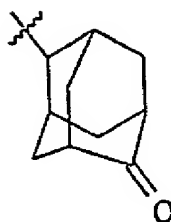
30



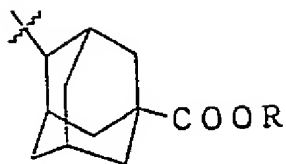
35



40



45



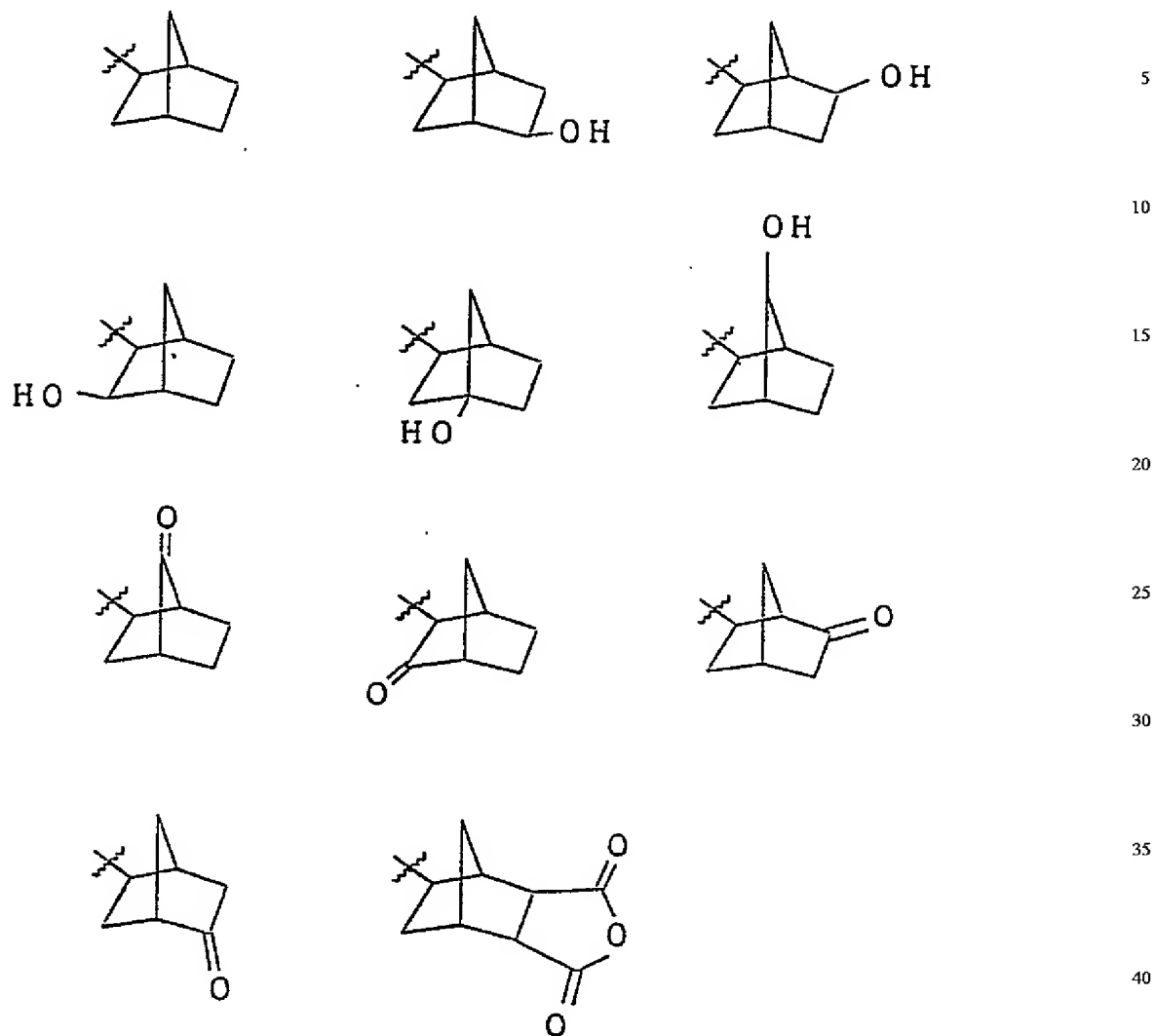
50

55

60

65

## (2) Norbornanverbindungen

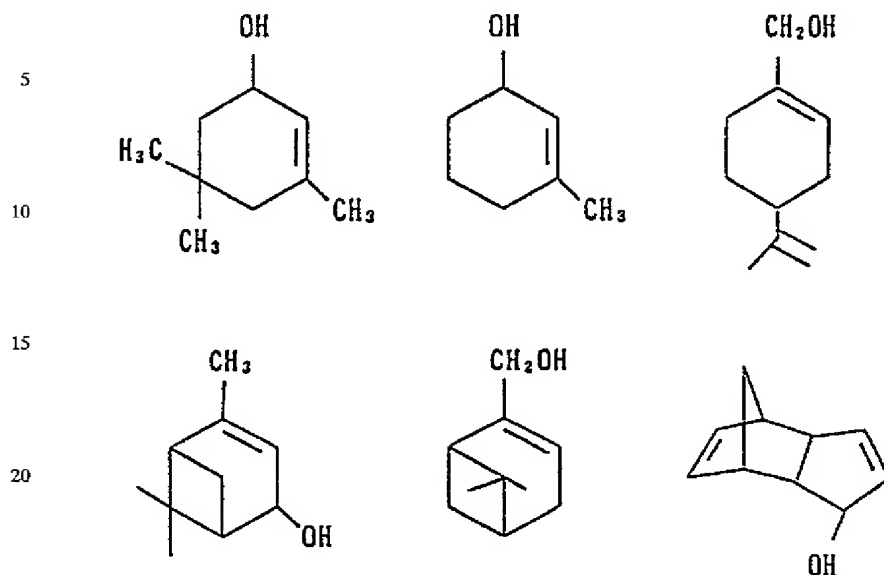
(3) Verbindungen auf Dicyclopentadienbasis ( $R_z$  verkörpert eine Nydroxyl-, Keton- oder Alkoxycarbonylgruppe).

Die Formeln (I) und (II) oben wurden als Verbindungen auf Allylalkoholbasis angegeben, die zu dem Basisharz hinzuzufügen sind, aber spezifischere Beispiele von Verbindungen, die vorteilhaft verwendet werden können, enthalten die folgenden.

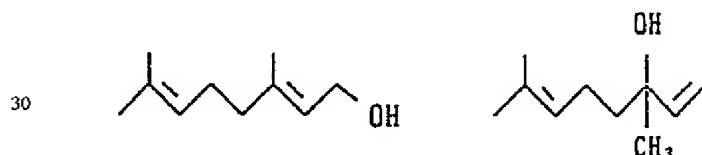
60

65

## (1) Zyklische Allylalkohole



## (2) Lineare Allylalkohole



Die alkalilöslichen Polymere, die für die vorliegende Erfindung genannt werden, können unter Einsatz von Polymerisationsprozessen hergestellt werden, die in der Polymerchemie gewöhnlich verwendet werden. Ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung umfaßt zum Beispiel das Erhitzen der vorgeschriebenen Monomerkomponente in Gegenwart von AIBN (2,2'-Azo-bis-isobutyronitril) als Initiator freier Radikale. Alkalilösliche Polymere, die keine Polymere auf Methacrylathasis sind, können durch etablierte Verfahren auch günstig hergestellt werden.

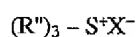
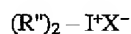
Von Methacrylatpolymeren ist bekannt, daß sie eine hohe Transparenz in dem tiefen UV-Bereich aufweisen, und in der Struktur mit dem oben erwähnten Harz und der hinzugefügten Allylalkoholverbindung ergibt dann, indem zweckmäßigerweise eine Struktur selektiert wird, die keine Chromophore mit hohem Extinktionskoeffizienten in dem Wellenlängenbereich von 190–250 nm enthält, deren Kombination mit einer geeigneten Menge eines PAG (Fotosäuregenerator) ein Resist mit hoher Empfindlichkeit, das auf die Belichtung unter Verwendung von Strahlen im tiefen UV-Bereich vorteilhaft reagieren kann.

Das oben erwähnte alkalilösliche Polymer hat eine alkalilösliche Gruppe, die durch Säurekatalysatorreaktion in Gegenwart einer Allylalkoholverbindung geschützt werden kann, und die Schutzreaktion, welche die Protonsäure regenerieren kann, kann deshalb eine hohe Empfindlichkeit vorsehen. Da die alkalilösliche Gruppe nach der Schutzreaktion geschützt ist, werden die belichteten Zonen des Resistfilms gegenüber basischen wäßrigen Lösungen unlöslich, so daß die Entwicklung durch Auflösung der unbelichteten Zonen ein Negativmuster ergeben kann. Hier weist das resultierende Muster keine Quellung auf, da eine Veränderung der Polarität in dem Basisharz genutzt wird.

In dem Resist mit chemischer Verstärkung der Erfindung kann der oben erwähnte PAG, der in Kombination mit dem säureempfindlichen Polymer verwendet wird, ein PAG sein, der in der Resistchemie gewöhnlich verwendet wird, speziell eine Substanz, die bei Belichtung mit ultravioletten Strahlen, Strahlen im fernen UV-Bereich, Vakuum-UV-Strahlen, Röntgenstrahlen und mit anderer Strahlung eine Protonsäure erzeugt.

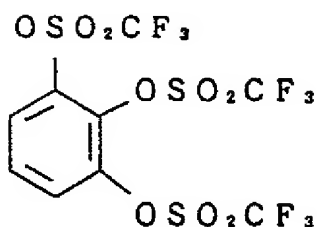
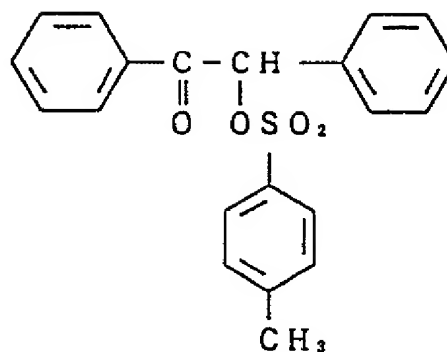
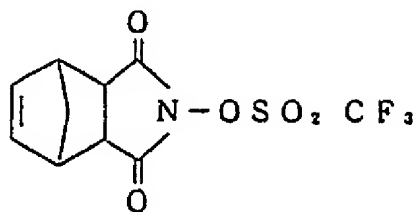
PAGs, die gemäß der Erfindung verwendet werden können, enthalten die folgenden, sind aber nicht darauf begrenzt.

## (1) Oniumsalze:

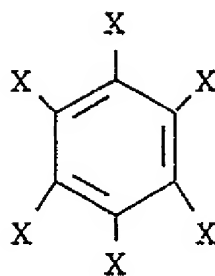
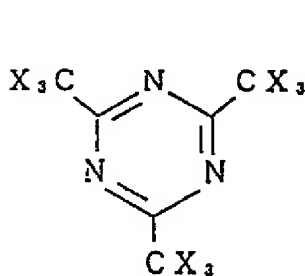


In dieser Formel verkörpert R'' einen substituierten oder nichtsubstituierten aromatischen Ring oder eine alizyklische Gruppe, und X verkörpert BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub> und dergleichen.

## (2) Schwefelsäureester:



## (3) Halogenverbindungen:



$X = \text{Cl}, \text{Br}$

Diese PAG-(Fotosäuregenerator)-Verbindungen können in der Resistzusammensetzung der Erfindung in veränderlichen Mengen verwendet werden. Die Menge des verwendeten PAG beträgt vorzugsweise 0,1–50 Gew.-% (bezüglich des Polymergewichtes), und besser 1–15 Gew.-%. Hinsichtlich der Struktur des Polymers und des PAG und der Menge des verwendeten PAG sollte diese jedoch so sein, daß der Absorptionsgrad bei der Belichtungswellenlänge nicht größer als 1,75 ist.

Vorteilhafterweise kann die Resistzusammensetzung der Erfindung gewöhnlich in Form einer Resistlösung verwendet werden, die hergestellt wird, indem das oben erwähnte alkalilösliche Polymer, die Allylalkoholverbindung und der PAG in einem geeigneten organischen Lösungsmittel aufgelöst werden. Nützliche organische Lösungsmittel, die für die Herstellung der Resistlösung empfohlen werden, enthalten Ethyllactat, Methylamylketon, Methyl-3-methoxypropionat, Ethyl-3-ethoxypropionat und Propylenglykoldimethyletheracetat, aber diesen sind keine Grenzen gesetzt. Diese Lösungsmittel können allein verwendet werden, aber falls erforderlich können zwei oder mehr der Lösungsmittel in einer Beimischung verwendet werden. Die Menge des verwendeten Lösungsmittels wird nicht besonders beschränkt, aber es ist vorzugsweise eine Menge, die ausreicht, damit sich eine Viskosität ergibt, die zum Auftragen durch Schleuderbeschichtung, etc., für die gewünschte Resistfilmdicke geeignet ist.

Je nach Bedarf kann zusätzlich zu dem obigen Lösungsmittel (Hauptlösungsmittel) in der Resistlösung der Erfindung auch ein Hilfslösungsmittel verwendet werden. Je nach der Löslichkeit der Beimengungen und der Gleichmäßigkeit der Beschichtung mit der Lösung ist das Hilfslösungsmittel vielleicht nicht unbedingt erforderlich, aber in solchen Fällen, wo die Beimengungen eine niedrige Löslichkeit aufweisen und die Gleichmäßigkeit der Beschichtung nicht zufriedenstellend ist, ist es gewöhnlich besser, es in dem Umfang von 1–30 Gew.-% und vorzugsweise von 10–20 Gew.-% bezüglich des Hauptlösungsmittels hinzuzufügen. Beispiele für zweckmäßige Hilfslösungsmittel enthalten Butylacetat,  $\gamma$ -Butyrolacton, Propylenglykoldimethylether und dergleichen, sind aber nicht darauf begrenzt.

Die vorliegende Erfindung sieht auch einen Prozeß zum Bilden von Resistmustern, besonders von Negativmustern, auf Zielsubstraten unter Verwendung der oben beschriebenen Resistzusammensetzung vor. Das Negativresistmuster der Erfindung kann gewöhnlich auf folgende Weise gebildet werden.

Zuerst wird das Zielsubstrat mit der Resistzusammensetzung der Erfindung beschichtet, um einen Resistfilm zu bilden. Das Zielsubstrat kann ein Substrat sein, das gewöhnlich bei Halbleitervorrichtungen oder anderen Vorrichtungen



verwendet wird, wobei als Beispiele dafür Siliziumsubstrate, Glassubstrate, nichtmagnetische Keramiksubstrate, etc., genannt werden können. Diese Substrate können zusätzliche Schichten auf ihren oberen Seiten haben, falls erforderlich, wie etwa Siliziumoxidfilmschichten, Verdrahtungsmetallschichten, Zwischenschichtisolierfilmschichten, Magnetfilme und dergleichen, und in ihnen können auch verschiedene Verdrahtungen oder Schaltungen inkorporiert sein. Diese Substrate können auch einer Hydrophobierbehandlung durch übliche Verfahren ausgesetzt werden, um deren Adhäsion mit dem Resistfilm zu erhöhen. Als Beispiel für ein geeignetes Hydrophobierbehandlungsmittel kann 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) genannt werden.

Das Auftragen der Resistzusammensetzung kann so erfolgen, indem es als Resistlösung auf das Zielsubstrat angewendet wird, wie oben beschrieben. Die Resistlösung kann durch Schleuderbeschichtung, Rollbeschichtung, Tauchbeschichtung oder eine andere übliche Technik aufgetragen werden, aber die Schleuderbeschichtung ist besonders zweckmäßig. Die Dicke des Resistfilms liegt vorzugsweise in dem Bereich von etwa 0,1–200 µm, aber im Fall der Belichtung mit einem KrF-, ArF- oder anderen Excimerlaser liegt sie vorzugsweise in dem Bereich von 0,1–1,5 µm. Die Dicke des gebildeten Resistfilms kann in Abhängigkeit von vielen Faktoren, einschließlich des Verwendungszweckes, beträchtlich variieren.

Der Resistfilm, der auf das Substrat aufgetragen worden ist, wird vorzugsweise vor dessen selektiver Belichtung mit der bilderzeugenden Strahlung für etwa 30–120 Sekunden bei einer Temperatur von etwa 60–180°C vorgebacken. Das Vorgebacken kann unter Verwendung eines üblichen Heizmittels für Resistprozesse erfolgen. Beispiele für geeignete Heizmittel enthalten Heizplatten, Infrarotheizöfen und Mikrowellenheizöfen.

Der vorgebackene Resistfilm wird dann selektiv mit bilderzeugender Strahlung mit einer üblichen Belichtungsvorrichtung belichtet. Geeignete Belichtungsvorrichtungen enthalten handelsübliche UV-Belichtungsvorrichtungen (tiefer UV-Bereich), Röntgenstrahlbelichtungsvorrichtungen, Elektronenstrahlbelichtungsvorrichtungen und andere. Die Belichtungsbedingungen können so selektiert werden, wie es als günstig erachtet wird, und gemäß der Erfindung kann vorteilhafterweise ein Excimerlaser (KrF-Laser mit einer Wellenlänge von 248 nm oder ArF-Laser mit einer Wellenlänge von 193 nm) als Belichtungsquelle verwendet werden, wie es oben erwähnt wurde. In der gesamten vorliegenden Beschreibung wird der Ausdruck "Strahlung" verwendet, um Strahlung von einer beliebigen dieser Lichtquellen zu bezeichnen.

Indem der belichtete Resistfilm einem PEB unterzogen wird, wird eine Schutzreaktion der alkalilöslichen Gruppe durch den Säurekatalysator hervorgerufen. Das Nachbelichtungsbacken kann auf dieselbe Weise wie das vorausgehende Vorgebacken erfolgen, um eine ausreichende Schutzreaktion zu ermöglichen. Zum Beispiel kann die Backtemperatur eine Temperatur von etwa 60–180°C sein, und das Backen kann für etwa 30–120 Sekunden ausgeführt werden, aber dies wird vorzugsweise auf der Basis der Mustergröße und -form eingestellt.

Nach dem PEB wird der Resistfilm in einer basischen wässrigen Lösung als Entwicklungslösung entwickelt. Für die Entwicklung kann eine übliche Entwicklungsvorrichtung verwendet werden, wie etwa ein Schleuderentwickler, Tauchentwickler, Sprühentwickler oder dergleichen. Die basische wässrige Lösung, die als Entwicklungslösung verwendet wird, kann eine wässrige Lösung aus einem Hydroxid eines Metalls sein, das zu der Gruppe I oder II in der Tabelle des Periodensystems der Elemente gehört, wie etwa Kaliumhydroxid, oder eine wässrige Lösung einer organischen Base, die kein Metallion enthält, wie etwa Tetraalkylammoniumhydroxid; eine wässrige Lösung aus Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) wird am meisten bevorzugt, und verschiedene Zusätze wie z. B. oberflächenaktive Stoffe können für einen verstärkten Entwicklungseffekt auch hinzugefügt werden. Die Entwicklung führt zur Entfernung der Lösung auf den unbelichteten Abschnitten des Resistfilms, so daß ein Negativresistmuster auf dem Substrat nur auf den belichteten Zonen verbleibt.

Die folgenden Beispiele dienen als eingehendere Erläuterung bezüglich der Synthese der säureempfindlichen Polymere der Erfindung, der Herstellung von Resistzusammensetzungen und Bildung von Resistmustern. Dies sind lediglich Beispiele, und sie sollen den Schutzzumfang der Erfindung nicht einschränken.

#### Beispiel 1

Ein Basisharz wurde synthetisiert, indem Cyclohexylmethacrylat,  $\gamma$ -Butyrolacton-2-yl-methacrylat und Methacrylsäure in einem Charginverhältnis von 5 : 2 : 3 chargiert wurden. Das erhaltene Harz wurde in PGMEA (Propylenglykoldimethyletheracetat) aufgelöst, um eine Lösung von 15 Gew.-% herzustellen. Zu der Lösung wurden auch cis-Verbenol mit 40 Gew.-% bezüglich des Harzgewichtes und 10 Gew.-%  $\gamma$ -Butyrolacton hinzugefügt. Ein Anteil von 2 Gew.-% Triphenylsulfonium-Trifluormethansulfonat wurde zu dieser Lösung hinzugefügt und vollständig in ihr aufgelöst. Die resultierende Resistlösung wurde mit einem Teflonmembranfilter von 0,2 µm filtriert und dann durch Schleuderbeschichtung auf ein Siliziumsubstrat aufgetragen, das einer HMDS-Behandlung unterzogen worden war, und dies wurde 60 Sekunden lang bei 110°C vorgebacken, um einen Resistfilm mit einer Dicke von 0,7 µm zu bilden. Nachdem dieser mit einem KrF-Excimerlaserstepper (NA = 0,45) belichtet wurde, wurde er 60 Sekunden lang bei 120°C gebacken und dann mit einer 2,38%igen Tetramethylammoniumhydroxid-(TMAH)-Entwicklungslösung entwickelt und mit entionisiertem Wasser gespült. Eine Auflösung von 0,25 µm/Ls wurde bei einer Dosis von 14,0 mJ/cm<sup>2</sup> erhalten.

#### Beispiel 2

Die Resistlösung von Beispiel 1 wurde auf dieselbe Weise verwendet, um einen Resistfilm mit einer Dicke von 0,5 µm auf einem Siliziumsubstrat zu bilden, das einer HMDS-Behandlung unterzogen worden war. Nachdem diese mit einer ArF-Excimerlaserbelichtungsvorrichtung (NA = 0,55) belichtet wurde, wurde sie 60 Sekunden lang bei 120°C gebacken und dann mit einer 2,38%igen Tetramethylammoniumhydroxid-(TMAH)-Entwicklungslösung entwickelt und mit entionisiertem Wasser gespült. Eine Auflösung von 0,20 µm/Ls wurde bei einer Dosis von 4,2 mJ/cm<sup>2</sup> erhalten.

## Beispiel 3

Das alkalilösliche Polymer von Beispiel 1 wurde in 15 Gew.-% PGMEA aufgelöst, und dann wurden 40 Gew.-% 3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen bezüglich des Harzgewichtes und 10 Gew.-%  $\gamma$ -Butyrolacton zu der Lösung hinzugefügt. Ferner wurden 2 Gew.-% Diphenyliodonium-Trifluormethansulfonat zu dem Harz als Resist hinzugefügt. Dies wurde durch Schleuderbeschichtung auf ein Siliziumsubstrat aufgetragen, das einer HMDS-Behandlung unterzogen worden war, und dann 60 Sekunden lang bei 110°C vorgebacken, um einen Resistfilm mit einer Dicke von 0,5  $\mu$ m zu bilden. Nachdem dieser mit einer ArF-Excimerlaserbelichtungsvorrichtung belichtet wurde, wurde er 60 Sekunden lang bei 130°C gebacken und dann in einer 2,38%igen Tetramethylammoniumhydroxid-(TMAH)-Entwicklungslösung entwickelt und mit entionisiertem Wasser gespült. Eine Auflösung von 0,18  $\mu$ mL/S wurde bei einer Dosis von 3,4 mJ/cm<sup>2</sup> erhalten.

## Beispiel 4

Das alkalilösliche Polymer von Beispiel 1 wurde in 15 Gew.-% PGMEA aufgelöst, und dann wurden 50 Gew.-% 3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol bezüglich des Harzgewichtes und 10 Gew.-%  $\gamma$ -Butyrolacton als Hilfslösungsmittel zu der Lösung hinzugefügt. Ferner wurden 2 Gew.-% Diphenyliodonium-Trifluormethansulfonat zu dem Harz als Resist hinzugefügt. Dies wurde durch Schleuderbeschichtung auf ein Siliziumsubstrat aufgetragen, das einer HMDS-Behandlung unterzogen worden war, und dann 60 Sekunden lang bei 110°C vorgebacken, um einen Resistfilm mit einer Dicke von 0,5  $\mu$ m zu bilden. Nachdem dieser mit einer ArF-Excimerlaserbelichtungsvorrichtung belichtet wurde, wurde er 60 Sekunden lang bei 120°C gebacken und dann in einer 2,38%igen Tetramethylammoniumhydroxid-(TMAH)-Entwicklungslösung entwickelt und mit entionisiertem Wasser gespült. Eine Auflösung von 0,18  $\mu$ mL/S wurde bei einer Dosis von 3,4 mJ/cm<sup>2</sup> erhalten.

## Beispiel 5

Das alkalilösliche Polymer von Beispiel 1 wurde in 15 Gew.-% PGMEA aufgelöst, und dann wurden 40 Gew.-% Geraniol bezüglich des Harzgewichtes und 10 Gew.-%  $\gamma$ -Butyrolacton als Hilfslösungsmittel zu der Lösung hinzugefügt. Ferner wurden 2 Gew.-% Diphenyliodonium-Trifluormethansulfonat zu dem Harz als Resist hinzugefügt. Dies wurde durch Schleuderbeschichtung auf ein Siliziumsubstrat aufgetragen, das einer HMDS-Behandlung unterzogen worden war, und dann 60 Sekunden lang bei 110°C vorgebacken, um einen Resistfilm mit einer Dicke von 0,5  $\mu$ m zu bilden. Nachdem dieser mit einer ArF-Excimerlaserbelichtungsvorrichtung belichtet wurde, wurde er 60 Sekunden lang bei 130°C gebacken und dann in einer 2,38%igen Tetramethylammoniumhydroxid-(TMAH)-Entwicklungslösung entwickelt und mit entionisiertem Wasser gespült. Eine Auflösung von 0,20  $\mu$ mL/S wurde bei einer Dosis von 4,0 mJ/cm<sup>2</sup> erhalten.

## Beispiel 6

Ein Basisharz wurde synthetisiert, indem Adamantylmethacrylat, Itaconanhydrid und Methacrylsäure in einem Chargenverhältnis von 5 : 1 : 4 chargiert wurden. Dies wurde in PGMEA (Propylenglykoldimethyletheracetat) aufgelöst, um eine Lösung von 15 Gew.-% herzustellen. Zu der Lösung wurden auch cis-Verbenol mit 40 Gew.-% bezüglich des Harzgewichtes und 12 Gew.-%  $\gamma$ -Butyrolacton als Hilfslösungsmittel hinzugefügt. Ein Anteil von 2 Gew.-% Triphenylsulfonium-Trifluormethansulfonat wurde zu dieser Lösung hinzugefügt und vollständig in ihr aufgelöst. Die resultierende Resistlösung wurde mit einem Teflonmembranfilter von 0,2  $\mu$ m filtriert und dann durch Schleuderbeschichtung auf ein Siliziumsubstrat aufgetragen, das einer HMDS-Behandlung unterzogen worden war, und dies wurde 60 Sekunden lang bei 110°C vorgebacken, um einen Resistfilm mit einer Dicke von 0,5  $\mu$ m zu bilden. Nachdem dieser mit einem ArF-Excimerlaserstepper (NA = 0,55) belichtet wurde, wurde er 60 Sekunden lang bei 130°C gebacken und dann mit einer 2,38%igen Tetramethylammoniumhydroxid-(TMAH)-Entwicklungslösung entwickelt und mit entionisiertem Wasser gespült. Eine Auflösung von 0,20  $\mu$ mL/S wurde bei einer Dosis von 4,4 mJ/cm<sup>2</sup> erhalten.

## Beispiel 7

Ein Basisharz wurde synthetisiert, indem Vinylphenol und Adamantylmethacrylat in einem Chargenverhältnis von 8 : 2 chargiert wurden. Dies wurde in PGMEA (Propylenglykoldimethyletheracetat) aufgelöst, um eine Lösung von 15 Gew.-% herzustellen. Zu der Lösung wurden auch cis-Verbenol mit 35 Gew.-% bezüglich des Harzgewichtes und 10 Gew.-%  $\gamma$ -Butyrolacton als Hilfslösungsmittel hinzugefügt. Ein Anteil von 4 Gew.-% Triphenylsulfonium-Trifluormethansulfonat wurde zu dieser Lösung hinzugefügt und vollständig in ihr aufgelöst. Die resultierende Resistlösung wurde mit einem Teflonmembranfilter von 0,2  $\mu$ m filtriert und dann durch Schleuderbeschichtung auf ein Siliziumsubstrat aufgetragen, das einer HMDS-Behandlung unterzogen worden war, und dies wurde 60 Sekunden lang bei 110°C vorgebacken, um einen Resistfilm mit einer Dicke von 0,7  $\mu$ m zu bilden. Nachdem dieser mit einem KrF-Excimerlaserstepper (NA = 0,45) belichtet wurde, wurde er 60 Sekunden lang bei 130°C gebacken und dann mit einer 2,38%igen Tetramethylammoniumhydroxid-(TMAH)-Entwicklungslösung entwickelt und mit entionisiertem Wasser gespült. Eine Auflösung von 0,25  $\mu$ mL/S wurde bei einer Dosis von 10,0 mJ/cm<sup>2</sup> erhalten.

## Beispiel 8

Ein Basisharz wurde synthetisiert, indem Vinylphenol, Maleinanhydrid und Cyclohexylmethacrylat in einem Chargenverhältnis von 7 : 1 : 2 chargiert wurden. Dies wurde in PGMEA (Propylenglykoldimethyletheracetat) aufgelöst, um

eine Lösung von 15 Gew.-% herzustellen. Zu der Lösung wurden auch cis-Verbenol mit 35 Gew.-% bezüglich des Harzgewichtes und 10 Gew.-%  $\gamma$ -Butyrolacton als Hilfslösungsmittel hinzugefügt. Ein Anteil von 2 Gew.-% Triphenylsulfonium-Trifluormethansulfonat wurde zu dieser Lösung hinzugefügt und vollständig in ihr aufgelöst. Die resultierende Resistlösung wurde mit einem Teflonmembranfilter von 0,2  $\mu\text{m}$  filtriert und dann durch Schleuderbeschichtung auf ein Siliziumsubstrat aufgetragen, das einer HMDS-Behandlung unterzogen worden war, und dies wurde 60 Sekunden lang bei 110°C vorgebacken, um einen Resistfilm mit einer Dicke von 0,7  $\mu\text{m}$  zu bilden. Nachdem dieser mit einem KrF-Excimerlaserstepper (NA = 0,45) belichtet wurde, wurde er 60 Sekunden lang bei 130°C gebacken und dann mit einer 2,38%igen Tetramethylammoniumhydroxid-(TMAH)-Entwicklungslösung entwickelt und mit entionisiertem Wasser gespült. Eine Auflösung von 0,25  $\mu\text{mL/S}$  wurde bei einer Dosis von 14,0  $\text{mJ/cm}^2$  erhalten.

#### Beispiel 9

Ein Basisharz wurde synthetisiert, indem Vinylbenzoat, Maleimid und Adamantylmethacrylat in einem Chargenverhältnis von 3 : 2 : 5 chargiert wurden. Dies wurde in PGMEA (Propylenglykoldimethylätheracetat) aufgelöst, um eine Lösung von 15 Gew.-% herzustellen. Zu der Lösung wurden auch cis-Verbenol mit 40 Gew.-% bezüglich des Harzgewichtes und 10 Gew.-%  $\gamma$ -Butyrolacton als Hilfslösungsmittel hinzugefügt. Ein Anteil von 2 Gew.-% Triphenylsulfonium-Trifluormethansulfonat wurde zu dieser Lösung hinzugefügt und vollständig in ihr aufgelöst. Die resultierende Resistlösung wurde mit einem Teflonmembranfilter von 0,2  $\mu\text{m}$  filtriert und dann durch Schleuderbeschichtung auf ein Siliziumsubstrat aufgetragen, das einer HMDS-Behandlung unterzogen worden war, und dies wurde 60 Sekunden lang bei 110°C vorgebacken, um einen Resistfilm mit einer Dicke von 0,7  $\mu\text{m}$  zu bilden. Nachdem dieser mit einem KrF-Excimerlaserstepper (NA = 0,45) belichtet wurde, wurde er 60 Sekunden lang bei 130°C gebacken und dann mit einer 2,38%igen Tetramethylammoniumhydroxid-(TMAH)-Entwicklungslösung entwickelt und mit entionisiertem Wasser gespült. Eine Auflösung von 0,28  $\mu\text{mL/S}$  wurde bei einer Dosis von 17,5  $\text{mJ/cm}^2$  erhalten.

#### Beispiel 10

#### Vergleich der Trockenätzbeständigkeit

Die Resists der Beispiele 1, 4, 6 und 9 wurden verwendet, um Resistfilme mit einer Dicke von 1  $\mu\text{m}$  auf Siliziumsubstraten zu bilden. Das handelsübliche Novolakresist, Nagase Positive Resist NPR-820 (Produkt von Nagase Sangyo), und PMMA (Polymethylmethacrylat) wurden zum Vergleich verwendet, und das Ätzen wurde 5 Minuten lang mit einer Parallelplatten-RIB-Vorrichtung unter den folgenden Bedingungen ausgeführt:  $P_{\mu} = 200 \text{ W}$ , Druck = 0,02 Torr und  $\text{CF}_4\text{-Gas} = 100 \text{ sccm}$ , woraufhin die Mengen des Filmverlustes der Prüfstücke verglichen wurden.

Resist	Ätzrate ( $\text{\AA}/\text{min}$ )	Ratenverhältnis
NPR-820	530	1
PMMA	805	1,52
Beispiel 1	678	1,28
Beispiel 4	700	1,32
Beispiel 6	562	1,06
Beispiel 9	600	1,03

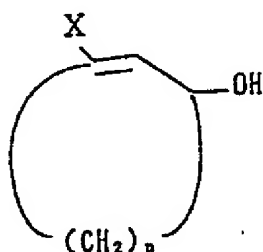
Diese Beispiele ergaben, daß die Ätzbeständigkeit der Resists gemäß der Erfindung jener des Novolakresists NPR-820 nahekam, während das Resist von Beispiel 6, das auch für eine ArF-Belichtung geeignet ist, ungefähr die gleiche Beständigkeit aufwies. Das Resist von Beispiel 9, das für KrF geeignet ist, wies eine Beständigkeit auf, die den Vergleich mit jener von Novolak nicht zu scheuen braucht. Dieses Experiment bestätigte auch, daß alle Resists viel besser als PMMA waren.

Unter Verwendung einer Resistzusammensetzung gemäß der Erfindung ist es möglich, ein kompliziertes Negativresistmuster mit einem praktischen Empfindlichkeitsgrad und ohne Quellung zu bilden.

Zusätzlich wird die Steuerung der Alkalilöslichkeit erleichtert, wenn das alkalilösliche Polymer der Resistzusammensetzung die Form eines Terpolymers hat, das eine starke alkalilösliche Gruppe in der ersten Monomereinheit und eine schwache alkalilösliche Gruppe in der zweiten Monomereinheit enthält, während der Zusatz einer Verbindung auf Allylalkoholbasis, die die alkalilöslichen Gruppen schützen kann, die Nutzung einer Säurekatalysatorreaktion zuläßt, um eine höhere Empfindlichkeit als mit herkömmlichen Resistzusammensetzungen zu erreichen.

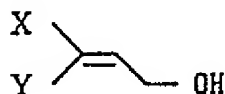
Da bei der Resistzusammensetzung der Erfindung darüber hinaus ein Muster auf der Basis von Polaritätsveränderungen statt durch die herkömmliche Vernetzung gebildet wird, ist es möglich, ohne weiteres einen hohen Kontrast und eine hohe Auflösung zu erreichen. Wenn eine polyzyklische alicyclische Verbindungsstruktur in der dritten Monomereinheit enthalten ist, und besonders wenn sie eine Adamantylstruktur hat, ist die RIB-Beständigkeit höher, und die Transparenz ist in dem tiefen UV-Bereich auch höher, so daß neue Negativresists mit hoher Empfindlichkeit vorgesehen werden können, die selbst für Lichtquellen für die Belichtung mit extrem kurzer Wellenlänge wie etwa ArF-Excimerlaser geeignet sind.

1. Resistzusammensetzung des Negativtyps, die in einer basischen wäßrigen Lösung entwickelt werden kann und ein Polymer mit einer alkalilöslichen Gruppe umfaßt, das einen Film bilden kann und in einer basischen wäßrigen Lösung löslich ist, eine Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur und einen Fotosäuregenerator, der bei Zersetzung durch Absorption von bilderzeugender Strahlung bewirkt, daß die Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur eine Schutzgruppe für die alkalilösliche Gruppe wird. 5
2. Resistzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das alkalilösliche Polymer wenigstens eine Einheit enthält, die von Verbindungen stammt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Vinylbenzoat oder Bicyclo[2.2.1]hepto-5-en-2-carbonsäure, Vinylphenol, Styrol und deren Derivaten. 10
3. Resistzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das alkalilösliche Polymer eine oder mehrere schwache alkalilösliche Gruppen enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Lactonringen, Imidringen und Säureanhydriden.
4. Resistzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das alkalilösliche Polymer einen alizyklischen Kohlenwasserstoffanteil oder einen polyzyklischen alizyklischen Kohlenwasserstoffanteil enthält. 15
5. Resistzusammensetzung nach Anspruch 4, bei der der polyzyklische alizyklische Kohlenwasserstoffanteil eine Struktur enthält, die ein Glied umfaßt, das ausgewählt ist aus Adamantylgruppen, Norbornylgruppen und Bicyclo[2.2.2]octylgruppen.
6. Resistzusammensetzung nach Anspruch 5, bei der der polyzyklische alizyklische Kohlenwasserstoffanteil wenigstens eine Hydroxylgruppe oder Ketongruppe oder beides enthält. 20
7. Resistzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur eine Struktur enthält, die durch die folgende Formel (I) oder (II) dargestellt wird:



( I )

wobei X ein Wasserstoffatom oder eine lineare, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe darstellt, die selbst eine zusätzliche Allylalkoholstruktur haben kann, und n eine ganze Zahl von 2-7 ist;



( II )

wobei X so ist wie oben definiert und Y eine lineare, verzweigte oder zyklische Alkylgruppe mit wenigstens zwei Kohlenstoffatomen darstellt, die selbst eine zusätzliche Allylalkoholstruktur haben kann und die auch einen anderen Substituenten haben kann.

8. Resistzusammensetzung nach Anspruch 7, bei der die Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur eine alizyklische Struktur oder polyzyklische alizyklische Struktur enthält. 45
9. Resistzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Verbindung mit einer Allylalkoholstruktur wenigstens eine Hydroxylgruppe, Ketongruppe oder Alkyloxycarbonylgruppe zusätzlich zu dem Allylalkoholanteil enthält.
10. Resistzusammensetzung nach Anspruch 1, die einen Absorptionsgrad von 1,75 oder niedriger bei der Wellenlänge der Lichtquelle für die Belichtung mit bilderzeugender Strahlung hat.
11. Resistzusammensetzung nach Anspruch 1, die wenigstens ein Lösungsmittel enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethyllactat, Methylamylketon, Methyl-3-methoxypropionat, Ethyl-3-ethoxypropionat und Propylenglykoldimethyletheracetat. 50
12. Resistzusammensetzung nach Anspruch 11, die ferner ein Lösungsmittel enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Butylacetat,  $\gamma$ -Butyrolacton und Propylenglykoldimethylether.
13. Prozeß zum Bilden eines Resistmusters mit den Schritten zum Beschichten eines Zielsubstrates mit einer Resistzusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, zum selektiven Belichten des gebildeten Resistfilms mit bilderzeugender Strahlung, die eine Zersetzung des Fotosäuregenerators in der Resistzusammensetzung induzieren kann, und zum Entwickeln des belichteten Resistfilms mit einer basischen wäßrigen Lösung. 55

---

- Leerseite -